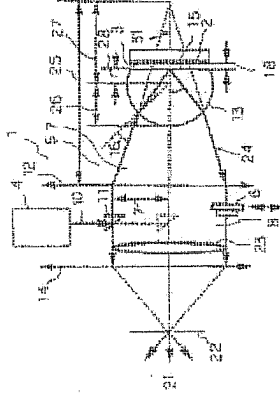


RAMAN SCATTERED LIGHT INTENSIFYING DEVICE

Publication number: JP9257578 (A)  
Publication date: 1997-10-03  
Inventor(s): FUTAMATA MASAYUKI; OTSUTOO ANDOREASU  
Applicant(s): AGENCY IND SCIENCE TECH  
Classification:  
- International: G01J3/44; G01N21/27; G01N21/64; G01N21/65; G01J3/44; G01N21/25; G01N21/63; G01N21/64; (IPC1-7): G01J3/44; G01N21/27; G01N21/65  
- European: G01J3/44; G01N21/27; G01N21/64; G01N21/65; G01J3/44; G01N21/25; G01N21/63; G01N21/64; (IPC1-7): G01J3/44; G01N21/27; G01N21/65  
Application number: JP19960093555 19960322  
Priority number(s): JP19960093555 19960322

Abstract of JP 9257578 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To intensify the Raman scattered light from a sample existing in the vicinity of a transition metal surface, and observe it with high sensitivity by resonantly exciting a surface plasmon(SPP) by using visible radiation by a total reflection attenuating(ATR) method. SOLUTION: The visible (p)-polarization incident light from a visible radiation irradiating device 4 is applied to a triangular prism 11 and a Weierstrass' delta prism 13. At this time, reflectance from the metallic base board 2 is monitored by a light detector 6, and a height from the optical axis of the prism 11 is controlled, and an illuminating angle 16 to a bottom surface 15 of the prism 13 is adjusted to a resonance angle of an SPP. A void thickness 18 between the bottom surface 15 and a surface of the base board 2 is directly observed in the rear of a condenser lens 12 through an interference fringe of the scattered light, and the base board 2 is pressed against the bottom surface 15 by a micrometer head, and is adjusted to an optimal thickness with every sample 3 to effectively excite the SPP. Therefore, a Raman hand from the sample (chemical species) 3 is increased by an increased local electric field in the vicinity of a surface of the base board 2.



Also published as:  
JP3101707 (B2)

Publication number: JP9257578 (A)  
Publication date: 1997-10-03  
Inventor(s): FUTAMATA MASAYUKI; OTSUTOO ANDOREASU  
Applicant(s): AGENCY IND SCIENCE TECH  
Classification:  
- International: G01J3/44; G01N21/27; G01N21/64; G01N21/65; G01J3/44; G01N21/25; G01N21/63; G01N21/64; (IPC1-7): G01J3/44; G01N21/27; G01N21/65  
- European: G01J3/44; G01N21/27; G01N21/64; G01N21/65; G01J3/44; G01N21/25; G01N21/63; G01N21/64; (IPC1-7): G01J3/44; G01N21/27; G01N21/65  
Application number: JP19960093555 19960322  
Priority number(s): JP19960093555 19960322

Data supplied from the [esp@cenef.database](mailto:esp@cenef.database) — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号  
特開平9-257578  
(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(5) Int.Cl.<sup>4</sup> 特許庁 委内整理番号 P I 技術表示箇所  
G 0 1 J 3 / 4 4 G 0 1 J 3 / 4 4  
G 0 1 N 2 1 / 2 7 G 0 1 N 2 1 / 2 7 C  
2 1 / 6 5 2 1 / 6 5

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 6 頁)

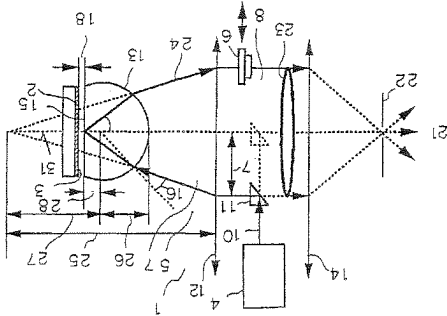
(21) 出願番号 特願平8-98555 (71) 出願人 00001144  
(22) 公開日 平成8年(1996)3月22日 工業技術院長  
東京新千代田区霞が隅1丁目3番1号  
二又 政之  
(72) 発明者 茨城県つくば市東1丁目1番4 工業技術  
院産業技術融合領域研究所内  
(72) 発明者 オットー アンドレアス  
茨城県つくば市東1丁目1番4 工業技術  
院産業技術融合領域研究所内  
(74) 指定代理人 工業技術院産業技術融合領域研究所長

(54) 【発明の名称】 ラマン散乱光増強装置

(57) 【要約】

【課題】 金属表面近傍に存在するあらゆる試料からの極微弱なラマン散乱光成分を増強し、高感度で観測し分析する装置に関するものである。

【解決手段】 ATR法によりプリズム底面へのp偏光レーザー光の入射角と空隙厚さを共振条件に一致させることにより、金属表面プラズモンを共振励起する。それによって増強された金属表面近傍の電場は、理論計算により金属の誘電率に依存するが、金銀銅以外の遷移金属についても十分大きいことが確かめられた。この局所電場によりその近傍に存在する化学種からのラマンバンド強度を増強する。コーン上に放射されるラマン散乱光を全て集光し、分光器に伝達することにより非常に効率的な増強が得られる。



【特許請求の範囲】  
【請求項1】遷移金属表面付近に存在する試料からのラマン散乱光を、試料に焦点を置く照射・集光のための光学系、及び金属表面プラズモンを励起するためのATR-SPR光学系により増強する装置。  
【請求項2】前記金属は、金・銀・銅の他に白金・ニッケル等の誘電率の虚部が大きな遷移金属であることを特徴とするラマンスペクトル増強装置。  
【請求項3】前記試料は、固体、液体、気体またはその混合物であることを特徴とするラマンスペクトル増強装置。  
【請求項4】前記照射・集光のための光学系は、球面収差のないことを特徴とし、プリズム底部への入射角が0°-60°まで可変であり、試料からの0°-60°度の極角及び0°-360°度の方位角に放射される散乱光を集光できることを特徴とするラマンスペクトル増強装置。  
【請求項5】前記ATR-SPR光学系は屈折率1.7以上の高屈折率ガラスまたは結晶材料製のバイヤシュトラス型プリズムと金属基板上に形成した二軸サズベンジョーン、マイクロメータヘッドからなることを特徴とするラマンスペクトル増強装置。

【請求項6】遷移金属の基底と、前記遷移金属の基底の表面近傍に位置する試料に照射する可視光のP-偏向光を生成する可視光照射装置と、前記試料の表面に焦点を置き前記可視光照射装置からの可視光のP-偏向光を前記試料に所定の入射角で照射する照射光学系と、第一のレンズと第二のレンズを光軸上具備し前記試料から発生するラマン散乱光を集光する集光光学系と、前記第一のレンズと第二のレンズとの間に配置されている光検出器とを備え、前記光検出器の出力によって前記入射角を表面プラズモンの共鳴角に調整するように構成したことを特徴とするラマンスペクトル増強装置。  
【発明の詳細な説明】  
【0001】  
【発明の属する技術分野】この発明は金属表面近傍に存在する微量試料からの極微弱なラマン散乱光成分を増強し、高感度で観測し分析する装置に関するものである。  
【0002】  
【従来の技術】ラマンスペクトルは、固体、液体、気体及びその混合物の分子振動スペクトル測定法として従来知られていて、物質の存在状態の評価に用いられる。近年、高性能マルチチャネル光検出器及び高効率分光器の開発が行われているが、それを用いて高金属表面近傍に存在する単分子層以下の微量化学種からのラマン散乱光は非常に強く、スペクトル測定は一般には困難である(T. Maeda et al., J. Electrochem. Soc., 136, 1131 (1989))。これらの微量化学種は金属表面固有の吸着電子状態を有し、それにより特徴的な触媒活性や反応性を示すことが多いので、

照射光学系7は微小三角プリズム11と第一の集光レンズ12とバイヤシュトラス(Weierstrass)プリズム13を備えている。集光光学系8はバイヤシュトラスプリズム13と第一の集光レンズ12と第二の集光レンズ14とを備えている。バイヤシュトラスプリズム13と第一の集光レンズ12は照射光学系7と集光光学系8とに共通である。第一のレンズ12と第二のレンズ14との間に光検出器6が配置されている。  
【0007】このように構成されたラマン散乱光増強装置1においてラマン散乱光の測定は次のようになされる。

【0008】可視光照射装置4は可視光のP-偏光入射光10を微小三角プリズム11に入射する。バイヤシュトラスプリズム13の底部15への入射角16は、光軸からの入射ビーム高さ17を、微小三角プリズム11により制御することでコントロールされる。この入射角16は、基板2からの反射率を光検出器6によりモニタすることで、表面プラズモンSPRの共鳴角に容易に調整される。

【0009】バイヤシュトラスプリズム13の底部15と基板2表面との空隙厚さ18は、マイクロメータヘッドにより基板2を底部15に押しつけることで制御される。空隙厚さ18は、散乱光の干渉縞を通して第一集光レンズ12の後方で直接観測でき、少なくとも1/2波長から2波長までの間で1/4波長毎に制御される。このようにして、表面プラズモンSPRを効果的に励起するために、試料によって決まる最適空隙厚さに容易に調整することができ、ここで、第一集光レンズ12及びバイヤシュトラスプリズム13は、増幅収差を有さないもので入射光は常に基板2の表面の中心を照射する。図3に、バイヤシュトラスプリズム/空隙/銅フタロシアニド(白金試料のATR反射率及びCuPcのラマンバンド(1530cm<sup>-1</sup>, A<sub>1g</sub>))の強度の入射角(A)及び空隙厚さ依存性(B)：それぞれ(a)実験値及び

(b)計算値を示す。  
【0010】また散乱角 $\alpha_s$ はバイエルシュトラスプリズム13を用いることにより、 $\beta_s (= \arcsin((\sin \alpha_s)/n))$ 、n：屈折率、サファイアプリズム/空気/観測媒からの514.5nmの波長の散乱光の $\alpha_s = 36.2^\circ$ が $\beta_s = 19.5^\circ$ に低減できる。このバイヤシュトラスプリズム13は、表面プラズモンSPRコーン内に放射される全てのラマン散乱光を集光するために非常に重要である。  
【0011】半球状や円筒状プリズムでは、共鳴角(例えば先の系で36.2°)でコーン状に放射される散乱光は、実用的に最もF値の小さな集光系(F/0.7)を用いても、受容角≦35°であるので全てを集光することはできない。金属表面近傍に存在する試料からの散乱光は金属基底の高い反射率のためにバイエルシュトラスプリズム13及び第二集光レンズ14へ放射される。このラマン散乱光光束21は、第二集光レンズ14により分光器の入射スリット22に集光される。  
【0012】

【実施例】以下、本発明に係わるラマン散乱光増強装置により、観測された銀・金・銅または白金表面の銅フタロシアニン分子のラマンスペクトルは、SPR共振条件下で図2及び表1に示すように、全てのバンドについて著しく大きな増強度を示した(例えば銀系では空気媒質中では約300倍、白金系でも288倍)。また水溶液媒質中の化学種のラマンバンドは、空気媒質の場合の約4倍の更に大きな増強を示した(銀系では水溶液媒質で約1000倍、白金系でも約1000倍)。表1に本発明のラマン散乱光増強装置による吸着種であるCuPcのラマンバンド強度の増強度の基板金属依存性を示す。  
【0013】  
【表1】

Enhancement factor for Raman band intensity of CuPc (=6nm) on gold (Au), copper (Cu), silver (Ag) and platinum (Pt) under the SPP resonance.

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Au in air	Cu in air	Ag in air	Pt in air	Ag in water in air	Pt
1335	49.9	22.6	275	1228	288	
1457	41.6	20.5	288	1305	269	
1347	55.4	22.5	286	1322	294	
1311	45.8	19.8				
1212	35.7	19.9				
1147	48.8	19.7	238	1153	136	
1112	38.0	20.2	252	1128	139	
1035						
959	43.4					
840			258		132	
753	37.0		251		287	
688	37.6		251		384	
600						

\* normalized to the intensity for the external scattering geometry (without prism) with the same angle of incidence  $\theta_i (= \arcsin(\sin \alpha_{sp}/n))$ .

図2に本発明のランマン散乱光増強装置によるバイヤシエトラスアリスズム/空腔/銅フタロシニン/白金試料のCuPcのランマンスベクトルの入射角( $\alpha_i$ )依存性を示す。

【0014】図4に本発明のランマン散乱光増強装置による白金表面のCuPcのランマンスベクトル: (上) SPP共振条件下、及び(下)同じ試料の外部反射配置(同一入射角)での測定結果を示す(但し、真の強度はこの1/65である)。

【0015】

【発明の効果】このように、この発明のランマン散乱光増強装置ではATR法により、プリズム底面への入射角とギャップ厚さを系の構成要素の誘電率や励起波長等により一義的に決まる共振条件に一致させることにより、金属表面プラズモンを励起する(入射チャネル)。それによって増強された金属表面近傍の電場は、理論計算により金属の誘電率に依存するが、金・銀・銅以外の遷移金属についても充分大きいことが確かめられた。この局所電場により金属表面近傍に存在する化学種からのランマンバンド強度を増強する。SPP共振内に放射されるランマン散乱光(放射チャネル)を全て集光し分光器に伝達することにより、非常に効率的なランマン散乱光の増強が達成される。

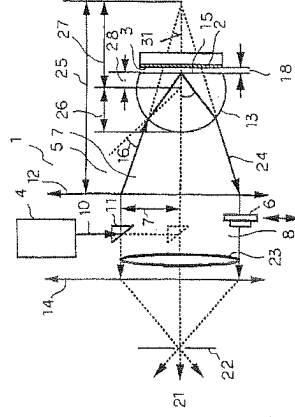
【0016】以上説明したように、本発明に係るランマン散乱光増強装置によれば、金・銀・銅に加えて白金やニッケル等、非常に多くの遷移金属付近に存在する任意の化学種からのランマン散乱光強度を約100倍増強できる。かつ水溶液媒質で付加的な増強が得られるので、真空中、空気媒質中の金属表面のみならず電極/溶液界面の分光分析法として有用である。可視光照射装置4からの可視光のp-偏光入射角10°のバイヤシエトラスアリス

(f(y)は、用いた第1気系とバイヤシエトラスアリスムにより決まる関数)

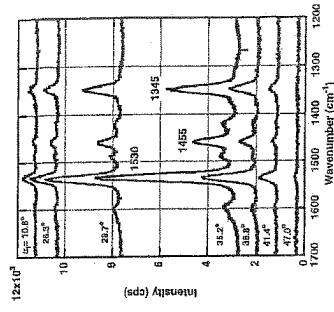
- 18 空腔厚さ
- 21 ラマン散乱光束
- 22 入射スリット
- 23 SPP共振
- 24 ラマン散乱光
- 25 焦点距離
- 26 半径r
- 27  $r \times n$  (n:屈折率)
- 28  $r/n$
- 31 仮想的な入射角 $\beta_i (= \arcsin(\sin \alpha_i / n))$

17 入射光の光軸からの高さ(y):  $\alpha_i = f(y)$

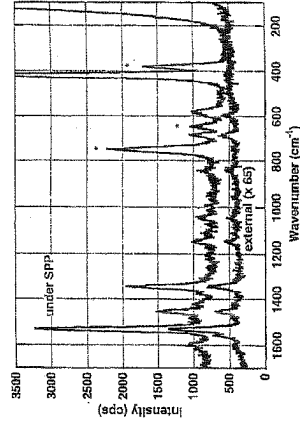
【図1】



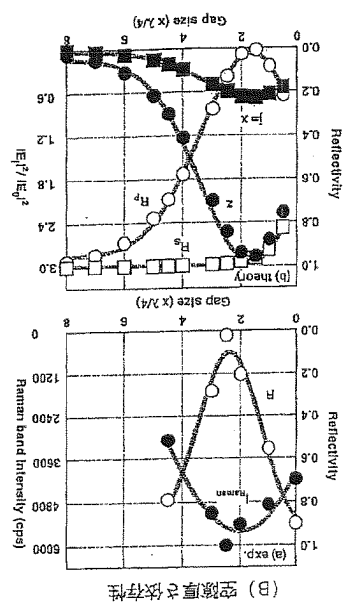
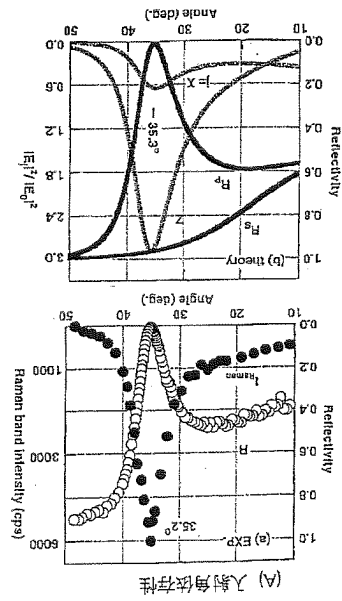
【図2】



【図4】



- 1 ラマン散乱光増強装置
- 2 基板



【図 6】